

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5067373号

(P5067373)

(45) 発行日 平成24年11月7日 (2012. 11. 7)

(24) 登録日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1335 (2006. 01)

G O 2 F 1/1335 5 1 O

G O 2 F 1/13357 (2006. 01)

G O 2 F 1/13357

請求項の数 1 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2008-538623 (P2008-538623)	(73) 特許権者	303000408
(86) (22) 出願日	平成19年9月25日 (2007. 9. 25)		コニカミノルタアドバンストレイヤー株式
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/068529		会社
(87) 国際公開番号	W02008/044463		東京都八王子市石川町2970番地
(87) 国際公開日	平成20年4月17日 (2008. 4. 17)	(74) 代理人	110001254
審査請求日	平成22年3月18日 (2010. 3. 18)		特許業務法人光陽国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2006-273788 (P2006-273788)	(72) 発明者	岡 繁樹
(32) 優先日	平成18年10月5日 (2006. 10. 5)		日本国東京都八王子市石川町2970番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		コニカミノルタオプト株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-39148 (P2007-39148)	(72) 発明者	立花 範幾
(32) 優先日	平成19年2月20日 (2007. 2. 20)		日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
		審査官	藤田 都志行
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 横電界スイッチングモード型液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶セルと、該液晶セルの視認側に設けられた第1の偏光板、及び該液晶セルのバックライト光源側に設けられた第2の偏光板を有する横電界スイッチングモード型液晶表示装置において、

該第2の偏光板は、偏光子、該偏光子の該液晶セル側に設けられた第1の偏光板保護フィルム、及びバックライト光源側に設けられた第2の偏光板保護フィルムとを有し、

該第2の偏光板保護フィルムは、膜厚が20 μm以上、50 μm以下のセルロースエステルフィルムであり、

該第2の偏光板保護フィルムの下記の式(i)で表される R_o が、 $0 \text{ nm} < R_o < 2 \text{ nm}$ を満たし、かつ下記の式(ii)で表される R_t が、 $-5 \text{ nm} < R_t < 5 \text{ nm}$ を満たし、該第2の偏光板保護フィルムは、下記で規定する温度変動 $\Delta R_t(t)$ が $0 \text{ nm} < \Delta R_t(t) < 7 \text{ nm}$ を満たし、下記で規定する湿度変動 $\Delta R_t(h)$ が $0 \text{ nm} < \Delta R_t(h) < 20 \text{ nm}$ を満たすことを特徴とする横電界スイッチングモード型液晶表示装置。

式(i) : $R_o = (n_x - n_y) \times d$

式(ii) : $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

(ここで、 n_x はセルロースエステルフィルムの面内の遅相軸方向における屈折率、 n_y は面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率を、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

温度変動 $\Delta R_t(t)$: 23 相対湿度55%環境下と、35 相対湿度27%環境下

10

20

に 24 時間静置した状態で測定した R_t 値の差

湿度変動 $\Delta R_t(h)$: 23 相対湿度 20% 環境下と、23 相対湿度 80% 環境下に 24 時間静置した状態で測定した R_t 値の差

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、温湿度変化による画面表示ムラの小さい、横電界スイッチングモード型 (IPS 型) 液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

横電界スイッチングモード型液晶表示装置は、液晶表示装置の液晶モードとして、視野角による輝度変化の少なさ、中間調での応答速度の落ち込みの少なさ、といった優れた効果から、いわゆる IPS (In Plane Switching) 型液晶表示装置として市場に提供されている。IPS 型液晶表示装置としては、IPS モード以外に、FFS (フリンジフィールドスイッチング) モード、FLC (強誘電性液晶) モードが挙げられる。

【0003】

そして、この IPS 型液晶表示装置では、液晶セルと偏光子の間に配置される位相差フィルムや偏光板保護フィルムは視野角、カラーシフト等の改良を目的として、TN (ツイステッドネマチック) 型液晶、VA (バーティカルアライメント、垂直配向) 型液晶とは大きく異なった特徴ある構成となっている。

【0004】

例えば、特許文献 1 では、厚み方向リターデーション R_t (以下、単に R_t という) が -30 nm 、面内リターデーション R_o (以下、単に R_o という) が 130 nm の位相差フィルムを液晶セルの視認側に使用し、実質的に R_o 、 R_t をゼロとする偏光板保護フィルムを液晶セルのバックライト側に使用することによって、カラーシフト、コーナームラを改善することが提案されている。

【0005】

特許文献 1 の方法では、実質的に R_o 、 R_t をゼロとすることに加え、フィルムの機械方向、およびそれに垂直な方向の物理特性、中でも引張弾性率、貯蔵弾性率、光弾性係数、寸法安定性を 3 方向に対して等価とすることで、特に環境の温湿度に対する影響を受けるコーナームラに対して効果的であることが主張されている。

【0006】

しかしながら、これらの技術では、正面コントラストなどの性能に対しては、改善効果があり無く、カラーシフト、コーナームラに対しても、十分ではなかった。そのため、液晶セルの視認側には位相差フィルムを使用していない IPS 液晶表示装置が市場には多く提供されている。

【0007】

カラーシフトに対しては、非特許文献 1 に記載されているように、位相差フィルムを使用せず、実質的に R_o 、 R_t をゼロとするセルロスエステルフィルムを、液晶セルを挟む両偏光子と液晶セルの間に存する両偏光板保護フィルムに使用することによって良化させる方法が知られている。

【0008】

しかしながら、カラーシフト、コーナームラ、正面コントラストを同時に満足させたいという要望に対しては、いまだ十分な改善とはいえなかった。

【0009】

また、IPS、改良型の FFS (フリンジフィールドスイッチング) 方式では、VA (垂直配向)、TN (ツイステッドネマチック) 方式ではみられない特有のざらつき感と呼ばれる画素のブラックマトリックスや細かい透明電極形状に由来する粒状感が見られることが問題となっていた。

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2006-18245号公報

【非特許文献1】Hajime Nakayama et al. (FUJI PHOTO FILM Co., Ltd) IDW/AD '05 p1317-1320

【非特許文献2】KONICA TECHNICAL REPORT vol.14 p77-78 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、横電界スイッチングモード型液晶表示装置において、カラーシフト、コーナームラ、正面コントラストを同時に満足する技術を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

(1) 液晶セルと、該液晶セルの視認側に設けられた第1の偏光板、及び該液晶セルのバックライト光源側に設けられた第2の偏光板を有する横電界スイッチングモード型液晶表示装置において、

該第2の偏光板は、偏光子、該偏光子の該液晶セル側に設けられた第1の偏光板保護フィルム、及びバックライト光源側に設けられた第2の偏光板保護フィルムとを有し、

該第2の偏光板保護フィルムは、膜厚が20 μ m以上、50 μ m以下のセルロースエステルフィルムであり、

20

該第2の偏光板保護フィルムの下記の式(i)で表される R_o が、0nm $\leq R_o \leq 2$ nmを満たし、かつ下記のとおり式(ii)で表される R_t が、-5nm $\leq R_t \leq 5$ nmを満たし、該第2の偏光板保護フィルムは、下記で規定する温度変動 $\Delta R_t(t)$ が0nm $\leq \Delta R_t(t) \leq 7$ nmを満たし、下記で規定する湿度変動 $\Delta R_t(h)$ が0nm $\leq \Delta R_t(h) \leq 20$ nmを満たすことを特徴とする横電界スイッチングモード型液晶表示装置。

【0012】

式(i)： $R_o = (n_x - n_y) \times d$

式(ii)： $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

(ここで、 n_x はセルロースエステルフィルムの面内の遅相軸方向における屈折率、 n_y は面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率を、 d はフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。)

30

温度変動 $\Delta R_t(t)$ ：23 $\pm$ 3 相対湿度55%環境下と、35 $\pm$ 3 相対湿度27%環境下に24時間静置した状態で測定した R_t 値の差

湿度変動 $\Delta R_t(h)$ ：23 $\pm$ 3 相対湿度20%環境下と、23 $\pm$ 3 相対湿度80%環境下に24時間静置した状態で測定した R_t 値の差

【発明の効果】

【0013】

本発明者は、上記課題の解決のためには、バックライト側の偏光板保護フィルムの R_o 、 R_t がともに実質的にゼロに近い領域では、 R_t の温湿度による変化が、ある一定値以下であれば、必ずしも R_o の変化にはよらないことを見出した。

40

【0014】

特に、コーナームラに関しては、偏光板保護フィルムとして物理的に温湿度によって変化しないことが必要なのではなく、 R_t の変化の割合が小さいだけで、課題の解決を図れることを見出したのである。

【0015】

従って、上記の課題として挙げられた特性を改善する上では、 ΔR_o の依存度よりも ΔR_t の依存度が大きいことから、膜面方向、膜厚方向の機械的物性は必ずしも等価であることを要しない。

【図面の簡単な説明】

【0016】

50

【図 1】本発明の好ましい実施形態による液晶表示装置の概略図。

【符号の説明】

【 0 0 1 7 】

- 1 偏光板保護フィルム T - 1
- 2 偏光子
- 3 非電極側偏光板保護フィルム T - 2
- 4 非電極側セルガラス基板
- 5 I P S 型液晶セル層
- 6 電極側セルガラス基板（基板上に電極が形成されている）
- 7 電極側偏光板保護フィルム T - 3
- 8 偏光子
- 9 偏光板保護フィルム T - 4
- 10 非電極側偏光板
- 11 I P S 型液晶セル
- 12 電極側偏光板
- 13 プリズムシート
- 14 導光板
- 15 バックライト

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

20

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

本発明の横電界スイッチングモード型液晶表示装置（以下、単に本発明の液晶表示装置ともいう）において、液晶セルのバックライト光源側に位置する偏光板の液晶セル側に設けられた偏光板保護フィルムは、 R_o が $0 \leq R_o \leq 2 \text{ nm}$ 、 R_t が $-5 \leq R_t \leq 5 \text{ nm}$ および膜厚が $20 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 2 0 】

この位置における偏光板保護フィルムは、フィルムとして均一のものであることが好ましく、例えば、複数のフィルムを重ね合わせて、塗布層を設けて同じ R_o 、 R_t を有して

30

【 0 0 2 1 】

《 R_t 、 R_o 》

本発明において、 R_t 、 R_o は、 $23 \sim 55\% \text{ RH}$ 下で波長 590 nm での式 (i)、式 (ii)で表される。

【 0 0 2 2 】

式 (i) $R_o = (n_x - n_y) \times d$

式 (ii) $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$

（ここで、 n_x はセルロースエステルフィルムの面内の遅相軸方向における屈折率、 n_y は面内で遅相軸に直交する方向の屈折率を、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率を、 d はフィルムの厚み (nm) をそれぞれ表す。）

40

尚、フィルムの複屈折、リターデーション値は、例えば、自動複屈折率測定装置（王子計測機器（株）製の商品名 K O B R A - 2 1 A D H ）を用いて測定出来るが、これに限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

《 R_o 、 R_t の達成手段》

本発明で用いられる偏光板保護フィルムにおいて、前述の R_o 、 R_t を得るためには、負の配向複屈折性を有する化合物の種類、量を適宜選択してセルロースエステルフィルムに含有することで、随意調整が可能となる。

【 0 0 2 4 】

50

《セルロースエステル》

本発明で用いられる偏光板保護フィルムを形成する材料としては、セルロースエステルが用いられ、例えば、トリアセチルセルロース（TAC）、ジアセチルセルロース（DAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートブチレート（CAB）、セルロースアセテートフタレート、セルロースアセテートトリメリテート、硝酸セルロース等のセルロースエステル類が挙げられる。

【0025】

セルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることができる。また、これらから得られたセルロースエステルは、それぞれを単独あるいは任意の割合で混合使用することができるが、綿花リンターを50質量%以上使用することが好ましい。

10

【0026】

セルロースエステルフィルム中のセルロースエステルの分子量が大きいと弾性率が大きくなるが、分子量を上げすぎるとセルロースエステルの溶解液の粘度が高くなりすぎるため生産性が低下する。従って、セルロースエステルの分子量は、数平均分子量（Mn）で30000～200000のものが好ましく、50000～200000のものが更に好ましい。

【0027】

本発明において、セルロースエステルはMw/Mn比が1～5であることが好ましく、更に好ましくは1～3であり、特に好ましくは1.4～2.3である。

20

【0028】

セルロースエステルの平均分子量及び分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用いて測定することができるので、これを用いて数平均分子量（Mn）、質量平均分子量（Mw）を算出し、その比を計算することができる。

【0029】

測定条件は以下の通りである。

【0030】

溶媒： メチレンクロライド

カラム： Shodex K806、K805、K803G（昭和電工（株）製を3本接続して使用する）

30

カラム温度：25

試料濃度： 0.1質量%

検出器： RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ： L6000（日立製作所（株）製）

流量： 1.0ml/min

校正曲線： 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー（株）製）Mw = 1,000,000～500迄の13サンプルによる校正曲線を使用する。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いることが好ましい。

【0031】

特に好ましいセルロースエステルは、炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXacとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYpbとした時、下記式（I）及び（II）を同時に満たすセルロースエステルである。

40

【0032】

式（I） 2.2（Xac + Ypb）2.95

式（II） 0 < Xac 2.95

これらアシル基の置換度は、ASTM-D817-96に規定の方法に準じて測定することができる。アシル基で置換されていない部分は、通常水酸基として存在している。これらのセルロースエステルは、公知の方法で合成することができる。

【0033】

《負の配向複屈折性を有する化合物》

50

本発明において、負の配向複屈折性を有する化合物とは、偏光板保護フィルム中で、フィルムの延伸方向に対して負の複屈折性を示す材料を意味し、アクリルポリマー、ポリエステル、フラノース構造もしくはピラノース構造を有する化合物、スルホン化合物等が挙げられる。

【0034】

負の配向複屈折性を有しているか否かは、その化合物を添加した系としていない系でのフィルムの延伸による複屈折発現性を、複屈折計で測定、比較することによって知ることができる。

【0035】

〔アクリル系ポリマー、ポリエステル、フラノース構造もしくはピラノース構造を有する化合物〕

10

以下、本発明に適用することができるアクリル系ポリマー、ポリエステルおよびフラノース構造もしくはピラノース構造を有する化合物について説明する。

【0036】

（アクリル系ポリマー）

本発明で用いられるセルロースエステルフィルムは、延伸方向に対して負の配向複屈折性を示す重量平均分子量が500以上30000以下であるアクリル系ポリマー（アクリルポリマーまたはメタアクリルポリマー）を含有することが好ましい。

【0037】

該アクリル系ポリマーの重量平均分子量が500以上、30000以下のもので、該アクリル系ポリマーの組成を制御することで、セルロースエステルと該ポリマーとの相溶性を良好にすることができる。

20

【0038】

特に、アクリル系ポリマーとしては、好ましくは重量平均分子量が500以上、10000以下のものであれば、上記に加え、製膜後のセルロースエステルフィルムの透明性が優れ、透湿度も極めて低く、偏光板用保護フィルムとして優れた性能を示す。

【0039】

該ポリマーは重量平均分子量が500以上、30000以下であるから、オリゴマーから低分子量ポリマーの間にあると考えられるものである。このようなポリマーを合成するには、通常のコモonomerでは分子量のコントロールが難しく、分子量をあまり大きくしない方法

30

【0040】

かかる重合方法としては、クメンペルオキシドやt-ブチルヒドロペルオキシドのような過氧化物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常のコモonomerより多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、更に特開2000-128911号または同2000-344823号公報にあるような一つのチオール基と2級の水酸基とを有する化合物、或いは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることができ、何れも本発明において好ましく用いられるが、特に、該公報に記載の方法が好ましい。

40

【0041】

本発明に有用なポリマーを構成するモノマー単位としてのモノマーを下記に挙げるが、これに限定されない。

【0042】

エチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマーを構成するエチレン性不飽和モノマー単位としては：

ビニルエステルとして、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、オクチル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸

50

ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等、

アクリル酸エステルとして、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル (i -、n -)、アクリル酸ブチル (n -、i -、s -、t -)、アクリル酸ペンチル (n -、i -、s -)、アクリル酸ヘキシル (n -、i -)、アクリル酸ヘプチル (n -、i -)、アクリル酸オクチル (n -、i -)、アクリル酸ノニル (n -、i -)、アクリル酸ミリスチル (n -、i -)、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 (2 - エチルヘキシル)、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェネチル、アクリル酸 (ε - カプロラクトン)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシエチル)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸 (3 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸 (4 - ヒドロキシブチル)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシブチル)、アクリル酸 - p - ヒドロキシメチルフェニル、アクリル酸 - p - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル等、

10

メタクリル酸エステルとして、上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたもの、

不飽和酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げることができる。上記モノマーで構成されるポリマーはコポリマーでもホモポリマーでもよく、ビニルエステルのホモポリマー、ビニルエステルのコポリマー、ビニルエステルとアクリル酸またはメタクリル酸エステルとのコポリマーが好ましい。

【0043】

本発明において、アクリル系ポリマーとは、アクリル酸またはメタクリル酸アルキルエステルのホモポリマーまたはコポリマーを指す。

20

【0044】

芳香環及びシクロヘキシル基を有さないアクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル (i -、n -)、アクリル酸ブチル (n -、i -、s -、t -)、アクリル酸ペンチル (n -、i -、s -)、アクリル酸ヘキシル (n -、i -)、アクリル酸ヘプチル (n -、i -)、アクリル酸オクチル (n -、i -)、アクリル酸ノニル (n -、i -)、アクリル酸ミリスチル (n -、i -)、アクリル酸 (2 - エチルヘキシル)、アクリル酸 (ε - カプロラクトン)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシエチル)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸 (3 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸 (4 - ヒドロキシブチル)、アクリル酸 (2 - ヒドロキシブチル)、アクリル酸 (2 - メトキシエチル)、アクリル酸 (2 - エトキシエチル) 等、または上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げることができる。

30

【0045】

アクリルポリマーは上記モノマーのホモポリマーまたはコポリマーであるが、アクリル酸メチルエステルモノマー単位を30質量%以上有していることが好ましく、また、メタクリル酸メチルエステルモノマー単位を40質量%以上有することが好ましい。特にアクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルのホモポリマーが好ましい。

【0046】

芳香環を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸 (2 または 4 - クロロフェニル)、メタクリル酸 (2 または 4 - クロロフェニル)、アクリル酸 (2 または 3 または 4 - エトキシカルボニルフェニル)、メタクリル酸 (2 または 3 または 4 - エトキシカルボニルフェニル)、アクリル酸 (o または m または p - トリル)、メタクリル酸 (o または m または p - トリル)、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェネチル、メタクリル酸フェネチル、アクリル酸 (2 - ナフチル) 等を挙げることができるが、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニチル、メタクリル酸フェネチルを好ましく用いることができる。

40

【0047】

芳香環を側鎖に有するアクリルポリマーの中で、芳香環を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位が20～40質量%を有し、且つアクリル酸またはメタク

50

リル酸メチルエステルモノマー単位を50～80質量%有することが好ましい。該ポリマー中、水酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位を2～20質量%有することが好ましい。

【0048】

シクロヘキシル基を有するアクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸(4-メチルシクロヘキシル)、メタクリル酸(4-メチルシクロヘキシル)、アクリル酸(4-エチルシクロヘキシル)、メタクリル酸(4-エチルシクロヘキシル)等を挙げることができるが、アクリル酸シクロヘキシル及びメタクリル酸シクロヘキシルを好ましく用いることができる。

【0049】

シクロヘキシル基を側鎖に有するアクリルポリマー中、シクロヘキシル基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位を20～40質量%有し、且つアクリル酸またはメタクリル酸メチルエステルモノマー単位を50～80質量%有することが好ましい。また、該ポリマー中、水酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位を2～20質量%有することが好ましい。

【0050】

上述のエチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマー、アクリルポリマー、芳香環を側鎖に有するアクリルポリマー及びシクロヘキシル基を側鎖に有するアクリルポリマーは、何れもセルロース樹脂との相溶性に優れる。

【0051】

これらの水酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマーの場合はホモポリマーではなく、コポリマーの構成単位である。この場合、好ましくは、水酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマー単位が、アクリルポリマー中2～20質量%含有することが好ましい。

【0052】

本発明において、側鎖に水酸基を有するポリマーも好ましく用いることができる。水酸基を有するモノマー単位としては、前記したモノマーと同様であるが、アクリル酸またはメタクリル酸エステルが好ましく、例えば、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシブチル)、アクリル酸-p-ヒドロキシメチルフェニル、アクリル酸-p-(2-ヒドロキシエチル)フェニル、またはこれらアクリル酸をメタクリル酸に置換したものを挙げることができ、好ましくは、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル及びメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルである。ポリマー中に水酸基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー単位はポリマー中2～20質量%含有することが好ましく、より好ましくは2～10質量%である。

【0053】

前記のようなポリマーが上記の水酸基を有するモノマー単位を2～20質量%含有したものは、勿論セルロースエステルとの相溶性、保留性、寸法安定性が優れ、透湿度が小さいばかりでなく、偏光板保護フィルムとしての偏光子との接着性に特に優れ、偏光板の耐久性が向上する効果を有している。

【0054】

アクリルポリマーの主鎖の少なくとも一方の末端に水酸基を有する方法は、特に主鎖の末端に水酸基を有する方法であれば限定ないが、アゾビス(2-ヒドロキシエチルブチレート)のような水酸基を有するラジカル重合開始剤を使用する方法、2-メルカプトエタノールのような水酸基を有する連鎖移動剤を使用する方法、水酸基を有する重合停止剤を使用する方法、リビングイオン重合により水酸基を末端に有する方法、特開2000-128911号または2000-344823号公報にあるような一つのチオール基と2級の水酸基とを有する化合物、或いは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等により得ることができ、特に該

10

20

30

40

50

公報に記載の方法が好ましい。

【 0 0 5 5 】

上記の末端に水酸基を有するポリマー及び／または側鎖に水酸基を有するポリマーは、本発明において、ポリマーの相溶性、透明性を著しく向上する効果を有する。

【 0 0 5 6 】

更に、延伸方向に対して負の配向複屈折性を示すエチレン性不飽和モノマーとして、スチレン類を用いたポリマーであることが、負の屈折性を発現させるために好ましい。スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【 0 0 5 7 】

前記不飽和エチレン性モノマーとして挙げた例示モノマーと共重合してもよく、また複屈折性を制御する目的で、2種以上の上記ポリマーを用いてセルロースエステルに相溶させて用いても良い。

【 0 0 5 8 】

更に、本発明で用いられるセルロースエステルフィルムは、分子内に親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X a と、分子内に親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X b とを共重合して得られた重量平均分子量 5 0 0 0 以上 3 0 0 0 0 以下のポリマー X と、より好ましくはエチレン性不飽和モノマー Y a を重合して得られた重量平均分子量 5 0 0 以上 3 0 0 0 以下のポリマー Y とを含有することが好ましい。

20

【 0 0 5 9 】

ポリマー X、ポリマー Y

ポリマー X は、分子内に親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X a と、分子内に親水性基を有するエチレン性不飽和モノマー X b とを共重合して得られた重量平均分子量 5 0 0 0 以上 3 0 0 0 0 以下のポリマーである。好ましくは、X a は分子内に親水性基を有しないアクリルまたはメタクリルモノマー、X b は分子内に親水性基を有するアクリルまたはメタクリルモノマーである。

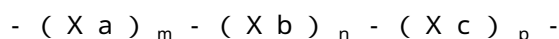
【 0 0 6 0 】

ポリマー X は、下記一般式 (1) で表される。

30

【 0 0 6 1 】

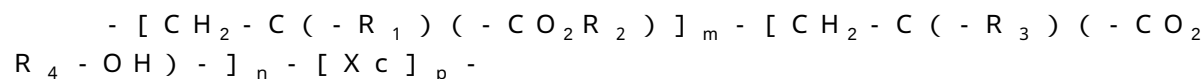
一般式 (1)



さらに好ましくは、下記一般式 (1 - 1) で表されるポリマーである。

【 0 0 6 2 】

一般式 (1 - 1)



(式中、R₁、R₃、R₅は、各々水素原子またはCH₃を表す。R₂は炭素数1～12のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。R₄、R₆は、各々-CH₂-、-C₂H₄-または-C₃H₆-を表す。Xcは、Xa、Xbに重合可能なモノマー単位を表す。m、nおよびpは、各々モル組成比を表す。ただしm≠0、n≠0、k≠0、m+n+p=100である。)

40

ポリマー X を構成するモノマー単位としてのモノマーを下記に挙げるが、これに限定されない。

【 0 0 6 3 】

Xにおいて、親水性基とは、水酸基、エチレンオキシド連鎖を有する基をいう。

【 0 0 6 4 】

分子内に親水性基を有しないエチレン性不飽和モノマー X a は、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル (i - 、 n -)、アクリル酸ブチル (n -

50

、i -、s -、t -)、アクリル酸ペンチル(n -、i -、s -)、アクリル酸ヘキシル(n -、i -)、アクリル酸ヘプチル(n -、i -)、アクリル酸オクチル(n -、i -)、アクリル酸ノニル(n -、i -)、アクリル酸ミリスチル(n -、i -)、アクリル酸(2 - エチルヘキシル)、アクリル酸(ϵ - カプロラクトン)、アクリル酸(2 - エトキシエチル)等、または上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたものを挙げることができる。中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル(i -、n -)であることが好ましい。

【0065】

分子内に親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーXbは、水酸基を有するモノマー単位として、アクリル酸またはメタクリル酸エステルが好ましく、例えば、アクリル酸(2 - ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4 - ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2 - ヒドロキシブチル)、またはこれらアクリル酸をメタクリル酸に置き換えたものを挙げることができる。好ましくは、アクリル酸(2 - ヒドロキシエチル)及びメタクリル酸(2 - ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2 - ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3 - ヒドロキシプロピル)である。

【0066】

Xcとしては、Xa、Xb以外のもので、かつ共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば、特に制限はない。

【0067】

XaおよびXbのモル組成比m:nは99:1~65:35の範囲が好ましく、更に好ましくは95:5~75:25の範囲である。Xcのpは0~10である。Xcは複数のモノマー単位であってもよい。

【0068】

Xaのモル組成比が多いとセルロースエステルとの相溶性が良化するが、フィルム厚み方向のリターデーション値Rtが大きくなる。Xbのモル組成比が多いと上記相溶性が悪くなるが、Rtを低減させる効果が高い。また、Xbのモル組成比が上記範囲を超えると製膜時にヘイズが出る傾向があり、これらの最適化を図りXa、Xbのモル組成比を決めることが好ましい。

【0069】

ポリマーXの分子量は、重量平均分子量が5000以上、30000以下であり、更に好ましくは8000以上、25000以下である。

【0070】

重量平均分子量を5000以上とすることにより、セルロースエステルフィルムの高温高湿下における寸法変化が少ない、偏光板保護フィルムとしてカールが少ない等の利点を得られ好ましい。重量平均分子量が30000以下とした場合は、セルロースエステルとの相溶性がより向上し、高温高湿下においてのブリードアウト、さらには製膜直後でのヘイズの発生が抑制される。

【0071】

ポリマーXの重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整することができる。そのような分子量調節方法としては、例えば、四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。また、重合温度は、通常室温から130、好ましくは50から100で行われる。この温度または重合反応時間を調整することで、分子量を調節することが可能である。

【0072】

重量平均分子量の測定方法は、下記方法によることができる。

【0073】

重量平均分子量測定方法

重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定する。

【0074】

測定条件は以下の通りである。

【 0 0 7 5 】

溶媒： メチレンクロライド

カラム： Shodex K806, K805, K803G (昭和電工(株)製を3本接続して使用する)

カラム温度： 25

試料濃度： 0.1質量%

検出器： RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ： L6000 (日立製作所(株)製)

流量： 1.0 ml/min

10

校正曲線： 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン(東ソー(株)製) Mw = 1000000 ~ 500 迄の13サンプルによる校正曲線を使用する。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いる。

【 0 0 7 6 】

ポリマーYはエチレン性不飽和モノマーYaを重合して得られた重量平均分子量500以上3000以下のポリマーである。

【 0 0 7 7 】

重量平均分子量500以上ではポリマーの残存モノマーが減少し好ましい。また、3000以下とすることは、リターデーション値Rt低下性能を維持するために好ましい。

【 0 0 7 8 】

20

Yaは、好ましくはアクリルまたはメタクリルモノマーである。

【 0 0 7 9 】

ポリマーYは、下記一般式(2)で表される。

【 0 0 8 0 】

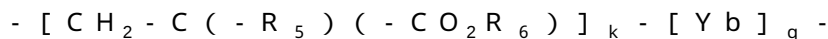
一般式(2)



さらに好ましくは、下記一般式(2-1)で表されるポリマーである。

【 0 0 8 1 】

一般式(2-1)



30

(式中、R₅は、水素原子またはCH₃を表す。R₆は炭素数1~12のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。Ybは、Yaと共重合可能なモノマー単位を表す。kおよびqは、各々モル組成比を表す。ただしk≠0、k+q=100である。)

Ybは、Yaと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はない。Ybは複数であってもよい。k+q=100、qは好ましくは0~30である。

【 0 0 8 2 】

エチレン性不飽和モノマーを重合して得られるポリマーYを構成するエチレン性不飽和モノマーYaは、

アクリル酸エステルとして、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル(i-、n-)、アクリル酸ブチル(n-、i-、s-、t-)、アクリル酸ペンチル(n-、i-、s-)、アクリル酸ヘキシル(n-、i-)、アクリル酸ヘプチル(n-、i-)、アクリル酸オクチル(n-、i-)、アクリル酸ノニル(n-、i-)、アクリル酸ミリスチル(n-、i-)、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸(ε-カプロラクトン)、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)、アクリル酸(4-ヒドロキシブチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシブチル)、

40

メタクリル酸エステルとして、上記アクリル酸エステルをメタクリル酸エステルに変えたもの、

不飽和酸として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等を挙げることができる。

50

【 0 0 8 3 】

Y bは、Y aと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーであれば特に制限はないが、ビニルエステルとして、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、オクチル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル等が好ましい。Y bは複数であってもよい。

【 0 0 8 4 】

ポリマーX、Yを合成するには、通常の重合では分子量のコントロールが難しく、分子量をあまり大きくしない方法で、できるだけ分子量を揃えることの出来る方法を用いることが望ましい。かかる重合方法としては、クメンペルオキシドやt - ブチルヒドロペルオキシドのような過酸化物重合開始剤を使用する方法、重合開始剤を通常の重合より多量に使用する方法、重合開始剤の他にメルカプト化合物や四塩化炭素等の連鎖移動剤を使用する方法、重合開始剤の他にベンゾキノンやジニトロベンゼンのような重合停止剤を使用する方法、更に特開 2 0 0 0 - 1 2 8 9 1 1号または同 2 0 0 0 - 3 4 4 8 2 3号公報にあるような一つのチオール基と2級の水酸基とを有する化合物、あるいは、該化合物と有機金属化合物を併用した重合触媒を用いて塊状重合する方法等を挙げることができ、何れも本発明において好ましく用いられるが、特に、分子中にチオール基と2級の水酸基とを有する化合物を連鎖移動剤として使用する重合方法が好ましい。

【 0 0 8 5 】

この場合、ポリマーXおよびポリマーYの末端には、重合触媒および連鎖移動剤に起因する水酸基、チオエーテルを有することとなる。この末端残基により、ポリマーX、Yとセルロースエステルとの相溶性を調整することができる。

【 0 0 8 6 】

ポリマーXおよびYの水酸基価は、3 0 ~ 1 5 0 [m g K O H / g]であることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

水酸基価の測定方法

この測定は、J I S K 0 0 7 0 (1 9 9 2) に準ずる。この水酸基価は、試料1 gをアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのm g数と定義される。具体的には、試料X g (約 1 g) をフラスコに精秤し、これにアセチル化試薬 (無水酢酸 2 0 m l にピリジンを加えて 4 0 0 m l にしたもの) 2 0 m l を正確に加える。フラスコの口に空気冷却管を装着し、9 5 ~ 1 0 0 のグリセリン浴にて加熱する。

【 0 0 8 8 】

1 時間 3 0 分後、冷却し、空気冷却管から精製水 1 m l を加え、無水酢酸を酢酸に分解する。次に電位差滴定装置を用いて 0 . 5 m o l / L 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点とする。更に空試験として、試料を入れないで滴定し、滴定曲線の変曲点を求める。

【 0 0 8 9 】

水酸基価は、次の式によって算出する。

【 0 0 9 0 】

$$\text{水酸基価} = \{ (B - C) \times f \times 2 8 . 0 5 / X \} + D$$

(式中、Bは空試験に用いた 0 . 5 m o l / L の水酸化カリウムエタノール溶液の量 (m l) 、Cは滴定に用いた 0 . 5 m o l / L の水酸化カリウムエタノール溶液の量 (m l) 、fは 0 . 5 m o l / L 水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、Dは酸価、また、2 8 . 0 5 は水酸化カリウムの 1 m o l 量 5 6 . 1 1 の 1 / 2 を表す)

上述のXポリマーポリマーYは何れもセルロースエステルとの相溶性に優れ、蒸発や揮発もなく生産性に優れ、偏光板用保護フィルムとしての保留性がよく、透湿度が小さく、寸法安定性に優れている。

【 0 0 9 1 】

ポリマー X とポリマー Y のセルロースエステルフィルム中での含有量は、下記式 (III)、式 (IV) を満足する範囲であることが好ましい。ポリマー X の含有量を X g (質量% = ポリマー X の質量 / セルロースエステルの質量 × 100)、ポリマー Y の含有量を Y g (質量%) とすると、

式 (III)

$$5 \leq X g + Y g \leq 35 \text{ (質量\%)}$$

式 (IV)

$$0.05 \leq Y g / (X g + Y g) \leq 0.4$$

式 (III) の好ましい範囲は、10 ~ 25 質量% である。

10

【 0 0 9 2 】

ポリマー X とポリマー Y は総量として 5 質量% 以上であれば、リターデーション値 R_t の低減に十分な作用をする。また、総量として 35 質量% 以下であれば、偏光子 PVA との接着性が良好である。

【 0 0 9 3 】

ポリマー X とポリマー Y は後述するドープ液を構成する素材として直接添加、溶解するか、もしくはセルロースエステルを溶解する有機溶媒に予め溶解した後ドープ液に添加することができる。

【 0 0 9 4 】

(ポリエステル)

20

本発明で用いられるセルロースエステルフィルムは下記ポリエステルを含有することも好ましい。

【 0 0 9 5 】

一般式 (3) または (4) で表されるポリエステル

セルロースエステルフィルムは、下記一般式 (3) または (4) で表されるポリエステルを含有することが好ましい。

【 0 0 9 6 】

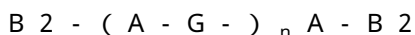
一般式 (3)



(式中、B1 はモノカルボン酸を表し、G は 2 価のアルコールを表し、A は 2 塩基酸を表す。m は繰り返し数を表す。)

30

一般式 (4)



(式中、B2 はモノアルコールを表し、G は 2 価のアルコールを表し、A は 2 塩基酸を表す。n は繰り返し数を表す。)

一般式 (3)、(4) において、B1 はモノカルボン酸成分を表し、B2 はモノアルコール成分を表し、G は 2 価のアルコール成分を表し、A は 2 塩基酸成分を表し、これらによって合成されたことを表す。m、n は繰り返し数を表す。

【 0 0 9 7 】

B1 で表されるモノカルボン酸としては、特に制限はなく公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸等を用いることができる。

40

【 0 0 9 8 】

好ましいモノカルボン酸の例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 9 9 】

脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数 1 ~ 32 の直鎖または側鎖を持った脂肪酸を好ましく用いることができ、炭素数 1 ~ 20 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 12 であることが特に好ましい。酢酸を含有させるとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

【 0 1 0 0 】

50

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、2 - エチル - ヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【 0 1 0 1 】

B 2 で表されるモノアルコール成分としては、特に制限はなく、公知のアルコール類を用いることができる。例えば、炭素数 1 ~ 32 の直鎖または側鎖を持った脂肪族飽和アルコールまたは脂肪族不飽和アルコールを好ましく用いることができる。炭素数 1 ~ 20 であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 12 であることが特に好ましい。

10

【 0 1 0 2 】

G で表される 2 価のアルコール成分としては、以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 5 - ペンタングリコール、1, 6 - ヘキサングリコール、1, 5 - ペンチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等を挙げることができるが、これらのうちエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 6 - ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが好ましく、さらに、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 6 - ヘキサングリコール、ジエチレングリコールを好ましく用いられる。

20

【 0 1 0 3 】

A で表される 2 塩基酸（ジカルボン酸）成分としては、脂肪族 2 塩基酸、脂環式 2 塩基酸が好ましく、例えば、脂肪族 2 塩基酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等、特に、脂肪族ジカルボン酸としては炭素原子数 4 ~ 12 もの、これらから選ばれる少なくとも一つのものを使用する。つまり、2 種以上の 2 塩基酸を組み合わせて使用してよい。

30

【 0 1 0 4 】

m、n は各々繰り返し数を表し、1 以上、170 以下が好ましい。

【 0 1 0 5 】

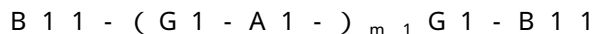
一般式（5）または（6）で表されるポリエステル

セルロースエステルフィルムは、下記一般式（5）または（6）で表されるポリエステルを含有することが好ましい。

【 0 1 0 6 】

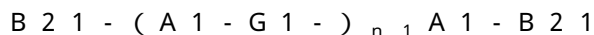
一般式（5）

40



（式中、B11 は炭素数 1 ~ 12 のモノカルボン酸を表し、G1 は炭素数 2 ~ 12 の 2 価のアルコールを表し、A1 は炭素数 2 ~ 12 の 2 塩基酸を表す。m1 は繰り返し数を表す。）

一般式（6）



（式中、B21 は炭素数 1 ~ 12 のモノアルコールを表し、G1 は炭素数 2 ~ 12 の 2 価のアルコールを表し、A1 は炭素数 2 ~ 12 の 2 塩基酸を表す。n1 は繰り返し数を表す。）

一般式（5）、（6）において、B11 は炭素数 1 ~ 12 のモノカルボン酸成分を表し

50

、B 2 1は炭素数 1 ~ 1 2 のモノアルコール成分を表し、G 1は炭素数 2 ~ 1 2 の 2 価のアルコール成分を表し、A 1は炭素数 2 ~ 1 2 の 2 塩基酸成分を表し、これらによって合成されたことを表す。m 1、n 1は繰り返し数を表す。

【 0 1 0 7 】

B 1 1は、前述の一般式 (3) の B 1 の中で、炭素数 1 ~ 1 2 のモノカルボン酸を表し、B 2 1は、前述の一般式 (4) の B 2 の中で、炭素数 1 ~ 1 2 のモノアルコールを表す。

【 0 1 0 8 】

G 1、A 1は、前述の一般式 (3) または (4) における G、A の中で炭素数 2 ~ 1 2 のアルコール成分または 2 塩基酸成分である。

10

【 0 1 0 9 】

ポリエステルは重量平均分子量は 2 0 0 0 0 以下が好ましく、1 0 0 0 0 以下であることがさらに好ましい。特に重量平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 のポリエステルは、セルロースエステルとの相溶性が良好であり、好ましく用いられる。

【 0 1 1 0 】

ポリエステルの重縮合は常法によって行われる。例えば、上記 2 塩基酸とグリコールの直接反応、上記の 2 塩基酸またはこれらのアルキルエステル類、例えば 2 塩基酸のメチルエステルとグリコール類とのポリエステル化反応またはエステル交換反応により熱溶融縮合法か、あるいはこれら酸の酸クロライドとグリコールとの脱ハロゲン化水素反応の何れかの方法により容易に合成し得るが、重量平均分子量がさほど大きくないポリエステルは直接反応によるのが好ましい。

20

【 0 1 1 1 】

低分子量側に分布が高くあるポリエステルは、セルロースエステルとの相溶性が非常によく、フィルム形成後、透湿度も小さく、しかも透明性に富んだセルロースエステルフィルムを得ることができる。分子量の調節方法は、特に制限なく従来を使用できる。例えば、重合条件にもよるが、1 価の酸または 1 価のアルコールで分子末端を封鎖する方法や、これら 1 価の酸またはアルコールの添加量によりコントロールできる。

【 0 1 1 2 】

この場合、1 価の酸がポリマーの安定性から好ましい。例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸等を挙げることができるが、重縮合反応中には系外に溜去せず、停止して反応系外にこのような 1 価の酸を系外に除去するときに溜去し易いものを選ばれるが、これらを混合使用してもよい。また、直接反応の場合には、反応中に溜去してくる水の量により反応を停止するタイミングを計ることによっても重量平均分子量を調節できる。その他、仕込むグリコールまたは 2 塩基酸のモル数を偏らせることによってもできるし、反応温度をコントロールしても調節できる。

30

【 0 1 1 3 】

本発明に係るポリエステルは、セルロースエステルに対し 1 ~ 4 0 質量%含有することが好ましく、前記一般式 (5) または (6) で表されるポリエステルは、2 ~ 3 0 質量%含有することが好ましい。特に 5 ~ 1 5 質量%含有することが好ましい。

【 0 1 1 4 】

40

(フラノース構造もしくはピラノース構造を有する化合物)

本発明で用いられるセルロースエステルフィルムは、フラノース構造もしくはピラノース構造を少なくとも 1 個有し、該フラノース構造もしくはピラノース構造が 1 ~ 1 2 個結合した化合物中の O H 基のすべてもしくは一部をエステル化した化合物を含むことが好ましい。

【 0 1 1 5 】

好ましい「フラノース構造もしくはピラノース構造を少なくとも 1 個有し、該フラノース構造もしくはピラノース構造が 1 ~ 1 2 個結合した化合物」の例としては、例えば、以下のようなものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 1 6 】

50

グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、キシロース、アラビノース、ラクトース、スクロース、セロピオース、セロトリオース、マルトトリオース、ラフィノースなどが挙げられるが、特にフラノース構造とピラノース構造を両方有するものが好ましい。例としては、スクロースが挙げられる。

【0117】

「フラノース構造もしくはピラノース構造を少なくとも1個有し、該フラノース構造もしくはピラノース構造が1～12個結合した化合物中のOH基のすべてもしくは一部をエステル化した化合物」に用いられるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。用いられるカルボン酸は1種類でもよいし、2種以上の混合であってもよい。

10

【0118】

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2-エチル-ヘキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、オクテン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【0119】

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができる。

20

【0120】

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基、アルコキシ基を導入したもの、ケイ皮酸、ベンジル酸、ピフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、またはそれらの誘導体を挙げることができるが、特に安息香酸が好ましい。

【0121】

これら化合物の製造方法の詳細は、例えば、特開昭62-42996号公報、特開平10-237084号公報等に記載されている。

30

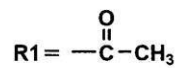
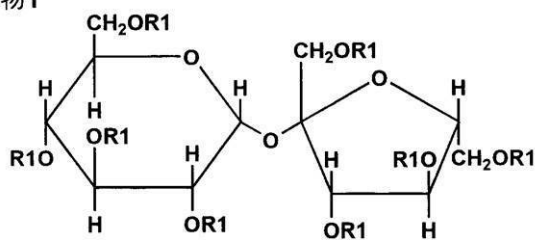
【0122】

以下に、具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0123】

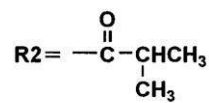
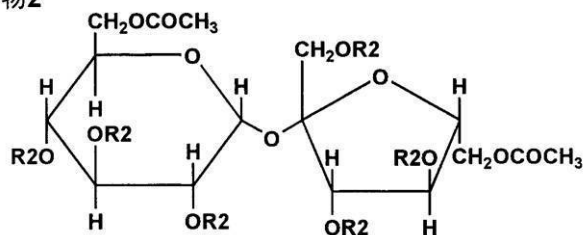
【化 1】

化合物1

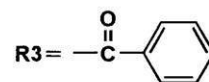
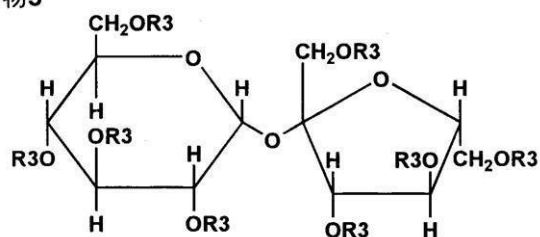


10

化合物2

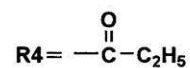
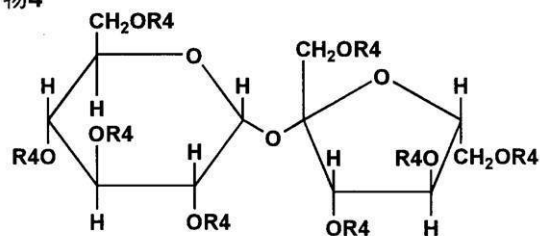


化合物3



20

化合物4

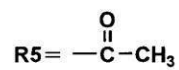
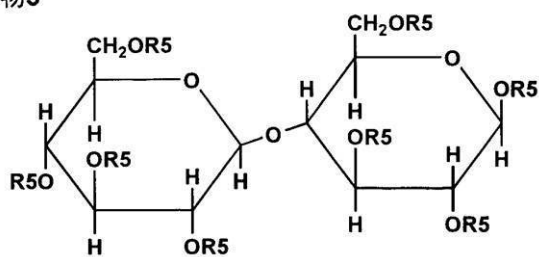


30

【 0 1 2 4 】

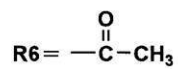
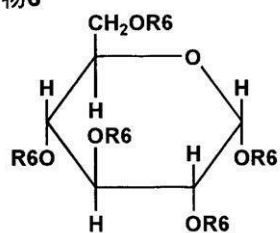
【化 2】

化合物5

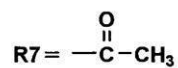
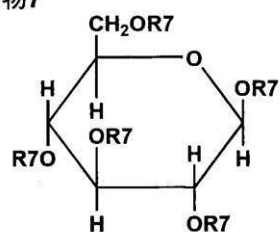


10

化合物6

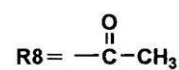
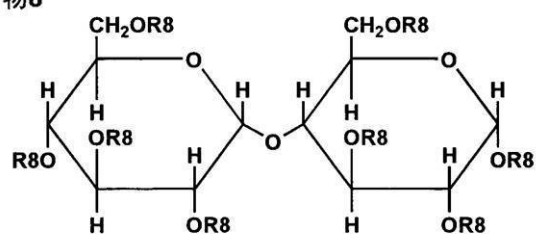


化合物7



20

化合物8

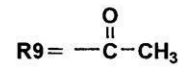
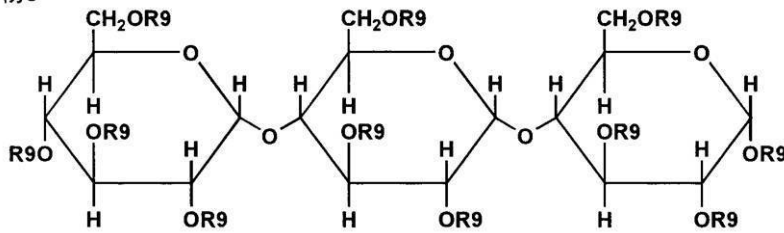


30

【 0 1 2 5 】

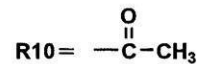
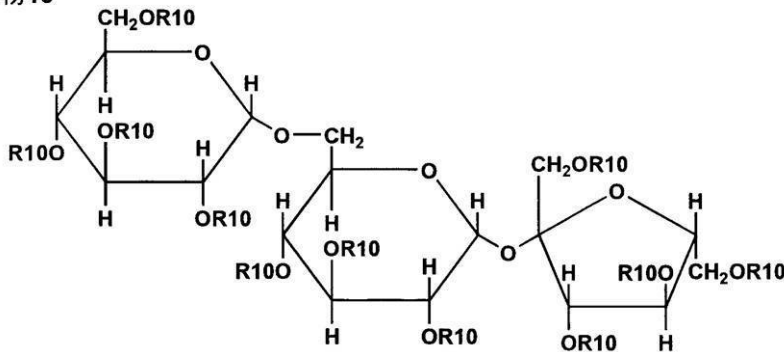
【化 3】

化合物9



10

化合物10



20

【 0 1 2 6 】

〔スルホン化合物〕

本発明に適用可能なスルホン化合物としては、下記一般式(7)、(8)で表される化合物を挙げることができる。

【 0 1 2 7 】

下記一般式(7)において、 R^1 はアルキル基またはアリール基を表し、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。また、 R^1 、 R^2 および R^3 の炭素原子数の総和が10以上であることが特に好ましい。

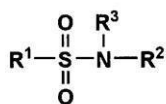
【 0 1 2 8 】

また、下記一般式(8)中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表す。また、 R^4 および R^5 の炭素原子数の総和は10以上であり、各々、アルキル基およびアリール基は置換基を有していてもよい。置換基としてはフッ素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が特に好ましい。

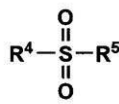
【 0 1 2 9 】

【化 4】

一般式(7)



一般式(8)



【 0 1 3 0 】

50

また、アルキル基は直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素原子数 1 乃至 25 のものが好ましく、6 乃至 25 のものがより好ましく、6 乃至 20 のもの（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、アミル、イソアミル、*t*-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビスシクロオクチル、ノニル、アダマンチル、デシル、*t*-オクチル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、ジデシル等の各基）が特に好ましい。アリール基としては炭素原子数が 6 乃至 30 のものが好ましく、6 乃至 24 のもの（例えば、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、ナフチル、ピナフチル、トリフェニルフェニル等の各基）が特に好ましい。

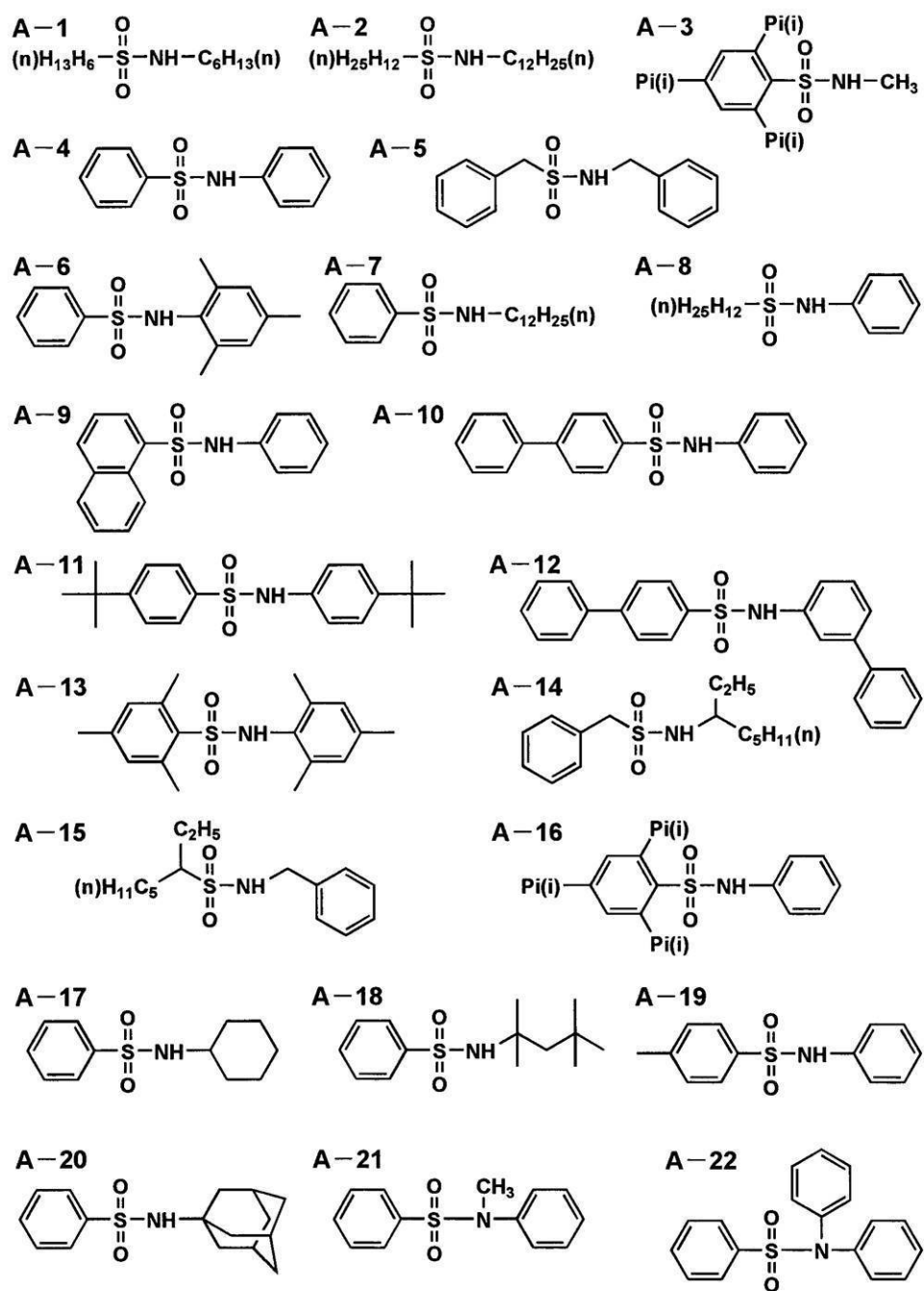
【0131】

10

一般式(7)または一般式(8)で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0132】

【化 5】



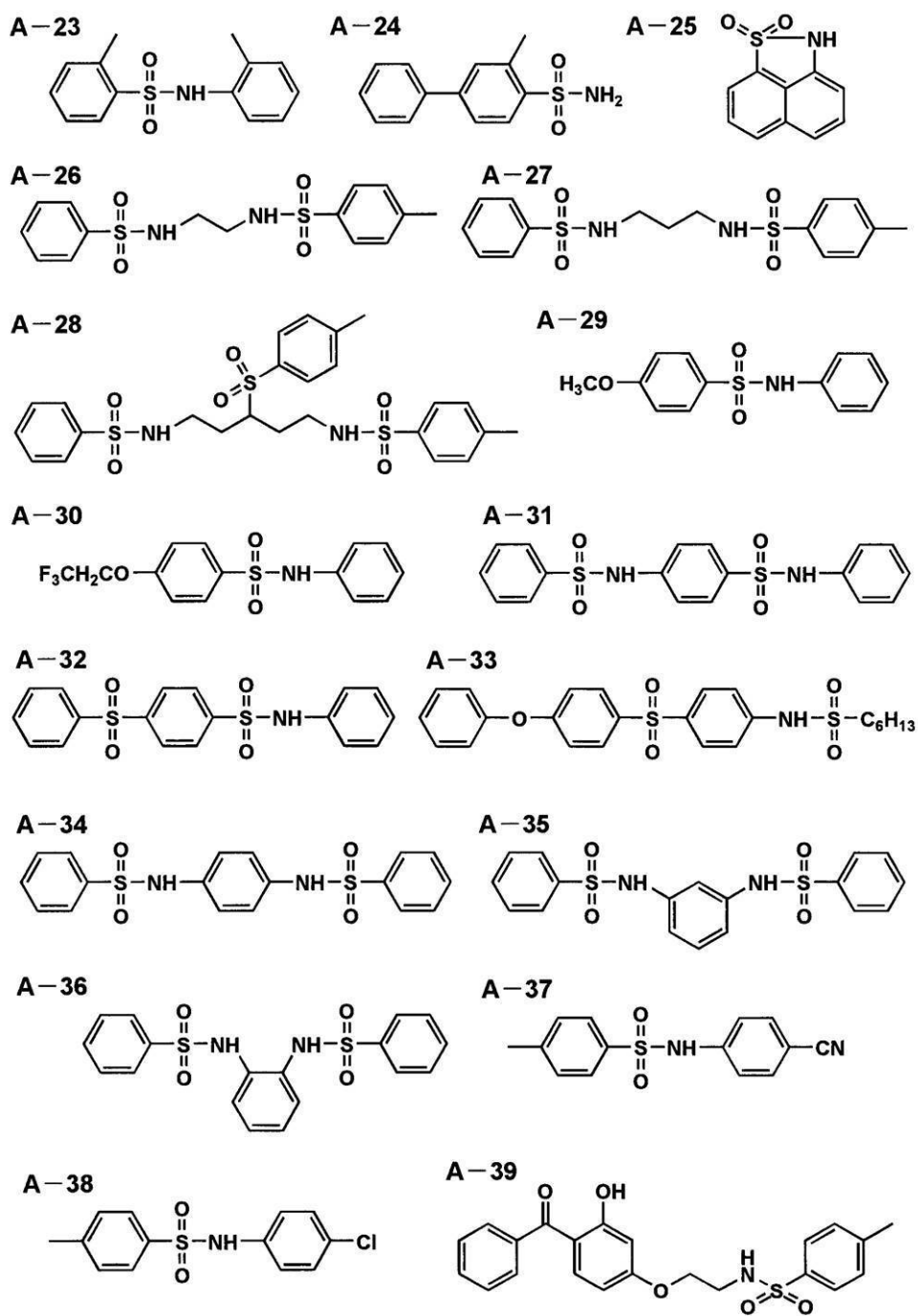
10

20

30

【 0 1 3 3 】

【化 6】



10

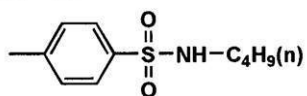
20

30

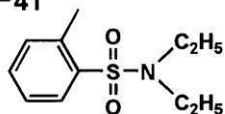
【 0 1 3 4 】

【化 7】

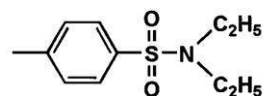
A-40



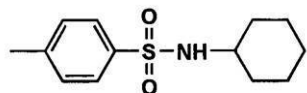
A-41



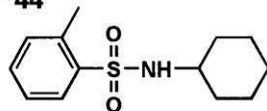
A-42



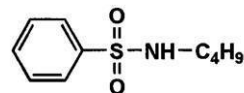
A-43



A-44

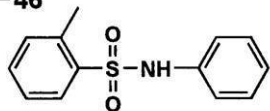


A-45

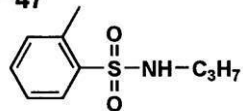


10

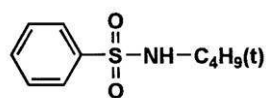
A-46



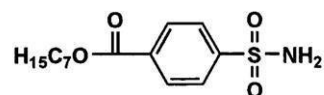
A-47



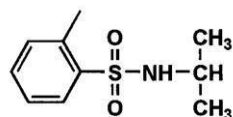
A-48



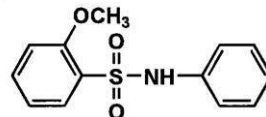
A-49



A-50



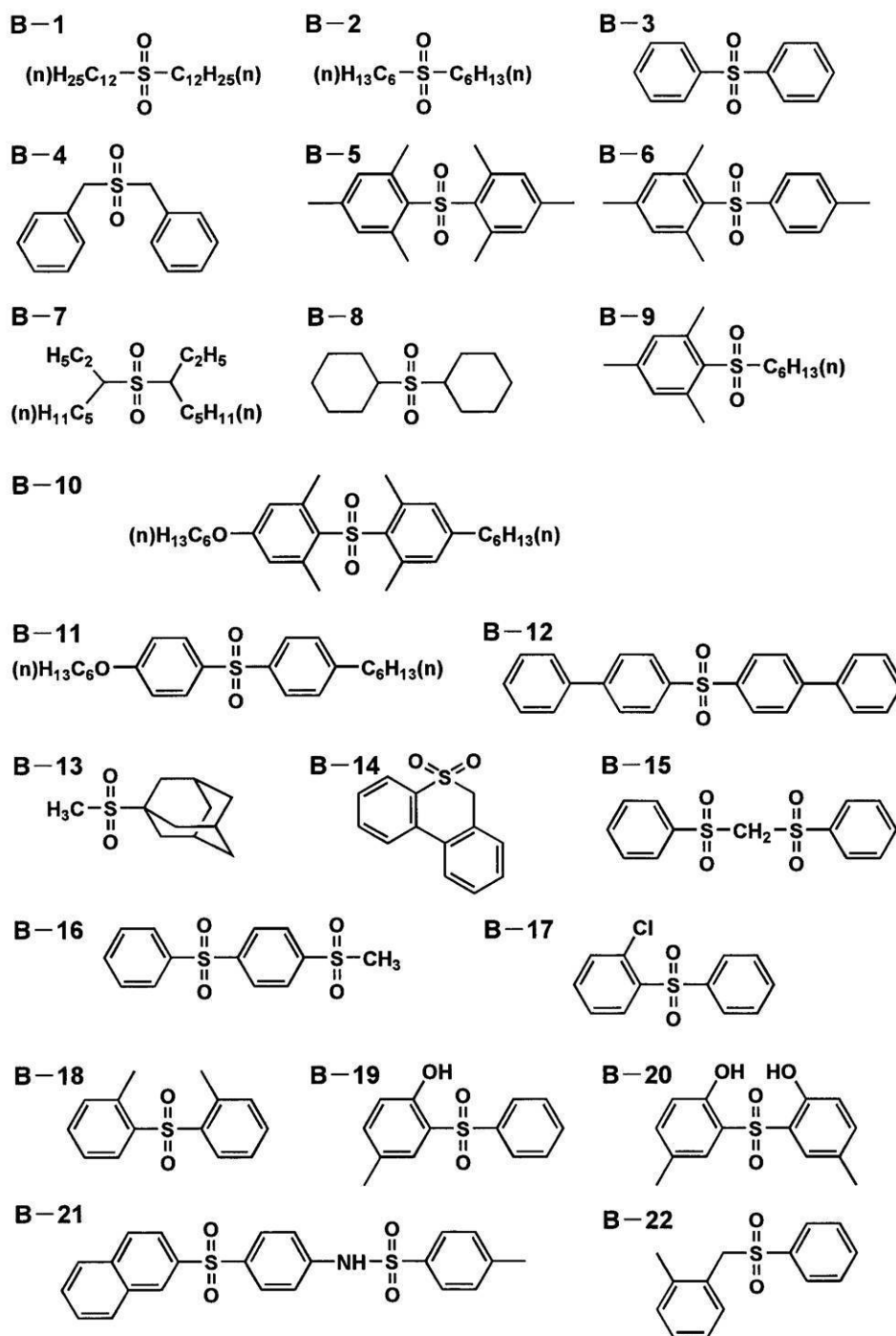
A-51



20

【 0 1 3 5 】

【化 8】



【 0 1 3 6 】

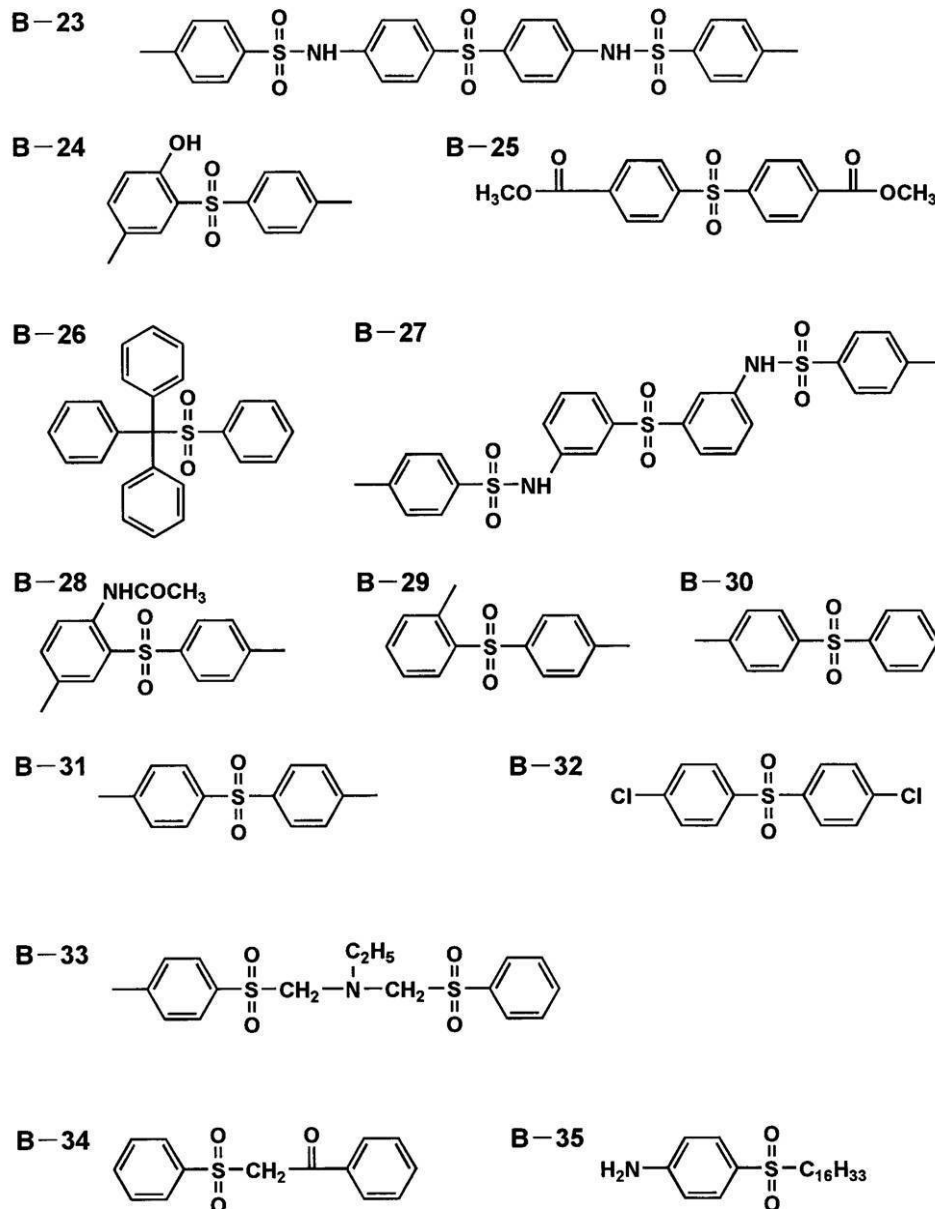
10

20

30

40

【化 9】



10

20

30

40

【0137】

《 $\Delta R t(t)$ 、 $\Delta R t(h)$ の調整方法》

本発明で用いられる偏光板保護フィルムの $\Delta R t(t)$ 及び $\Delta R t(h)$ を調整する方法としては、まず、偏光板保護フィルムとして膜厚が50 μm 以下のセルロースエステルフィルムを用いることが必要である。

【0138】

即ち、本発明では、液晶セルのバックライト側に設けられる偏光板において、偏光子の液晶セル側に設けられる偏光板保護フィルムの R_o 、 R_t の値が、前記式(i)及び式(ii)で規定する条件を満たすとともに、膜厚を20～50 μm とすることが必須であり、好ましくは、25～40 μm である。50 μm を超える厚みになると、 $\Delta R t(t)$ 及び $\Delta R t(h)$ の値を、本発明で規定する範囲に調整することが困難となる。また、膜厚が20 μm よりも薄い場合は、偏光板保護フィルムとしての寸法安定性が問題となり、コーナームラに対して悪影響を及ぼす場合がある。

【0139】

偏光板保護フィルムの $\Delta R t(t)$ 及び $\Delta R t(h)$ の値を、本発明で規定する範囲に

50

調整するためには、上記の膜厚を有するセルロースエステルフィルムを用いるだけでは十分ではなく、添加剤及び製造条件を適宜調整する必要がある。

【0140】

調整方法は、特に限られるものではないが、例えば、下記のような方法を単独もしくは組み合わせることで、偏光板保護フィルムの $\Delta R_t(t)$ 及び $\Delta R_t(h)$ の値を調整することができる。

【0141】

セルロースエステルフィルムにおいて、 R_o や R_t の値を調整する際には、前述の負の配向複屈折性を有する化合物等のリターデーション調整剤の種類や量を適宜選択することに加え、フィルムの延伸倍率を調整する方法を用いることができる。偏光板保護フィルムの $\Delta R_t(t)$ 及び $\Delta R_t(h)$ の値を調整する際には、偏光板保護フィルム製造時のTD方向（流延製膜方向に垂直な方向、幅方向ともいう）の延伸倍率が0～15%程度となるように、リターデーション調整剤の種類や量を調整することが好ましい。

【0142】

更に、偏光板保護フィルムの $\Delta R_t(t)$ 及び $\Delta R_t(h)$ の値を調整する際には、セルロースエステルフィルム製造時において、流延用金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量を低くすることが好ましく、具体的には150質量%以下とすることが好ましい。更に、セルロースエステルフィルムが良好な平面性を示すためには、金属支持体からウェブを剥離する際の残留溶媒量は10～150質量%であることが更に好ましく、20～40質量%または60～130質量%が特に好ましく、20～30質量%または70～120質量%とすることが最も好ましい。

【0143】

本発明においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

【0144】

$$\text{残留溶媒量 (質量\%)} = \{ (M - N) / N \} \times 100$$

尚、Mはウェブまたはフィルムを製造中または製造後の任意の時点で採取した試料の質量で、NはMを115℃で1時間の加熱後の質量である。

【0145】

偏光板保護フィルムの $\Delta R_t(t)$ 及び $\Delta R_t(h)$ の値を調整する別の方法としては、セルロースエステルフィルム製造時において、流延用金属支持体からウェブを剥離する際の剥離張力を低くする方法を用いることができ、剥離張力を150N/m以下とすることが好ましい。

【0146】

本発明に係る偏光板保護フィルムは、バックライト側の液晶セル基板に、横電界を発生するための電極がある場合により効果的である。

【0147】

本発明の液晶表示装置において、液晶セルのバックライト光源側に設けられた偏光板の偏光子の液晶セル側に設けられた偏光板保護フィルムの $\Delta R_t(t)$ は、0nm< $\Delta R_t(t)$ <7nmであり、 $\Delta R_t(h)$ が0nm< $\Delta R_t(h)$ <20nmである。好ましくは、0nm< $\Delta R_t(t)$ <5nmであり、 $\Delta R_t(h)$ が0nm< $\Delta R_t(h)$ <15nmである。

【0148】

本発明においては、 ΔR_o の依存度よりも ΔR_t の依存度が大きいことから、膜面方向、膜厚方向の機械的物性は必ずしも等価であることを要しない。そして、いわゆるMD方向（流延製膜方向）の弾性率は、TD方向（流延製膜方向に垂直な方向、幅方向ともいう）の弾性率よりも大きいことが好ましい。MD/TDの弾性率比は、1.05～1.25の範囲であることが好ましい。

【0149】

なお、引張弾性率は、東洋ボールドウィン製万能引張り試験機STM-T50BP等を用い、23～55%RH雰囲気中、引張り速度10%/分で0.5%伸びにおける応力を

測定し求めることができる。

【0150】

本発明の液晶表示装置において、液晶セルの視認側に設けられる偏光板の偏光子の液晶セル側に配置される偏光板保護フィルムは、 R_o が0～5nm、 R_t が30～80nmであることが好ましい。そして、膜厚は30～90 μ mであることが好ましい。

【0151】

上記の偏光板保護フィルムとしては、公知の偏光板保護フィルムを用いることができる。新たに位相差層の塗設、位相差フィルムを組み合わせる必要はない。一般的に使用されている膜厚が30～90 μ mの偏光板保護フィルムをそのまま用いればよい。

【0152】

本発明の液晶表示装置において、液晶セルのバックライト光源側に設けられた偏光板の偏光子の液晶セル側に設けられた偏光板保護フィルムは、光弾性率 $C(590nm(m^2/N))$ が $1.0 \times 10^{-12} \sim 2.0 \times 10^{-11}$ であることが好ましい。

【0153】

本発明の液晶表示装置において、液晶セルの視認側に設けられる偏光板における偏光子の液晶セル側の偏光板保護フィルムと、液晶セルのバックライト光源側に設けられた偏光板の偏光子の液晶セル側に設けられた偏光板保護フィルムの合計の R_o は、0～10nmであることが好ましく、更に好ましくは0～5nmである。また、合計の R_t は、30～85nmであることが好ましく、更に好ましくは30～60nmである。視認側の偏光板保護フィルムの膜厚は20～50 μ mであることが好ましく、バックライト側の偏光板保護フィルムの膜厚は30～90 μ mであることが好ましい。そして、上記の両偏光板保護フィルムの膜厚の合計は、好ましくは50～120 μ m、更に好ましくは50～100 μ mである。

【0154】

《その他の添加剤》

本発明の液晶表示装置において、液晶セルのバックライト光源側に設けられた偏光板の偏光子の液晶セル側に設けられた偏光板保護フィルム用いられる偏光板保護フィルムには、前記負の配向複屈折性を有する化合物以外にも、通常の偏光板保護フィルムに添加することのできる添加剤を適宜含有させることができる。

【0155】

これらの添加剤としては、可塑剤、紫外線吸収剤、微粒子等を挙げることができる。

【0156】

本発明に使用することができる可塑剤としては特に限定されないが、好ましくは、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤及び多価アルコールエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、アクリル系可塑剤等から選択される。そのうち、可塑剤を2種以上用いる場合は、少なくとも1種は多価アルコールエステル系可塑剤であることが好ましい。

【0157】

多価アルコールエステル系可塑剤は2価以上の脂肪族多価アルコールとモノカルボン酸のエステルよりなる可塑剤であり、分子内に芳香環またはシクロアルキル環を有することが好ましい。好ましくは2～20価の脂肪族多価アルコールエステルである。

【0158】

本発明に使用することができる紫外線吸収剤は、400nm以下の紫外線を吸収することで、耐久性を向上させることを目的としており、特に波長370nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下である。

【0159】

本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物

10

20

30

40

50

、無機粉体等が挙げられる。高分子型の紫外線吸収剤としてもよい。

【0160】

本発明に使用される微粒子としては、無機化合物の例として、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子は、珪素を含むものが、濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。

【0161】

微粒子の一次粒子の平均粒径は5～50nmが好ましく、更に好ましいのは7～20nmである。これらは主に粒径0.05～0.3μmの2次凝集体として含有されることが好ましい。セルロースエステルフィルム中の微粒子含有量は0.05～1質量%であることが好ましく、特に0.1～0.5質量%が好ましい。共流延法による多層構成のセルロースエステルフィルムの場合は、表面にこの添加量の微粒子を含有することが好ましい。

10

【0162】

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上、日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0163】

酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上、日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

20

【0164】

ポリマーの例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（以上、東芝シリコーン（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0165】

これらの中でも、アエロジル200V及びアエロジルR972Vが、セルロースエステルフィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。

30

【0166】

《偏光板保護フィルムの製造方法》

次に、本発明の電極側および非電極側の偏光板保護フィルムを構成するセルロースエステルフィルムの製造方法について説明する。

【0167】

本発明に用いられるセルロースエステルフィルムは、溶液流延法もしくは熔融流延で製造されたセルロースエステルフィルムが好ましい。

【0168】

本発明で用いられるセルロースエステルフィルムの製造は、セルロースエステル及び負の配向複屈折性有する化合物並びに添加剤を溶剤に溶解させてドープを調製する工程、ドープを無限に移行する無端の金属支持体上に流延する工程、流延したドープをウェブとして乾燥する工程、金属支持体から剥離する工程、必要に応じて、延伸または幅保持する工程、更に乾燥する工程、仕上がったフィルムを巻取る工程により行われる。

40

【0169】

はじめに、ドープを調製する工程について述べる。ドープ中のセルロースエステルの濃度は、高い方が金属支持体に流延した後の乾燥負荷が低減出来て好ましいが、セルロースエステルの濃度が高すぎると濾過時の負荷が増えて、濾過精度が悪くなる。これらを両立する濃度としては、10～35質量%が好ましく、更に好ましくは、15～25質量%である。

【0170】

50

ドープで用いられる溶剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが生産効率の点で好ましく、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。

【0171】

良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%であり、貧溶剤が2～30質量%である。良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。

【0172】

そのため、セルロースエステルの平均酢化度（アセチル基置換度）によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えば、アセトンを経済剤として用いる時には、セルロースエステルの酢酸エステル（アセチル基置換度2.4）、セルロースアセテートプロピオネートでは良溶剤になり、セルロースの酢酸エステル（アセチル基置換度2.8）では貧溶剤となる。

【0173】

本発明に用いられる良溶剤は特に限定されないが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、アセトン、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。特に好ましくはメチレンクロライドまたは酢酸メチルが挙げられる。

【0174】

また、本発明に用いられる貧溶剤は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。また、ドープ中には水が0.01～2質量%含有していることが好ましい。また、セルロースエステルの溶解に用いられる溶媒は、フィルム製膜工程で乾燥によりフィルムから除去された溶媒を回収し、これを再利用して用いられる。

【0175】

上記のドープを調製する時のセルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができる。加熱と加圧を組み合わせると常圧における沸点以上に加熱出来る。溶剤の常圧での沸点以上でかつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら攪拌溶解すると、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するため好ましい。また、セルロースエステルを貧溶剤と混合して湿潤或いは膨潤させた後、更に良溶剤を添加して溶解する方法も好ましく用いられる。

【0176】

加圧は、窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱によって溶剤の蒸気圧を上昇させる方法によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えばジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

【0177】

溶剤を添加しての加熱温度は、高い方がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高過ぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は45～120であり、60～110がより好ましく、70～105が更に好ましい。また、圧力は設定温度で溶剤が沸騰しないように調整される。

【0178】

若しくは冷却溶解法も好ましく用いられ、これによって酢酸メチルなどの溶媒にセルロースエステルを溶解させることができる。

【0179】

次に、このセルロースエステル溶液を濾紙等の適当な濾過材を用いて濾過する。濾過材としては、不溶物等を除去するために絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さ過ぎると濾過材の目詰まりが発生し易いという問題がある。このため絶対濾過精度0.008mm以下の濾材が好ましく、0.001～0.008mmの濾材がより好ましく、0.003～0.006mmの濾材が更に好ましい。

【0180】

濾材の材質は特に制限はなく、通常の濾材を使用することができるが、ポリプロピレン

10

20

30

40

50

、テフロン（登録商標）等のプラスチック製の濾材や、ステンレススティール等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。濾過により、原料のセルロースエステルに含まれていた不純物、特に輝点異物を除去、低減することが好ましい。

【0181】

輝点異物とは、2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間にロール状セルロースエステルを置き、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察した時に反対側からの光が漏れて見える点（異物）のことであり、径が0.01mm以上である輝点数が200個/cm²以下であることが好ましい。より好ましくは100個/cm²以下であり、更に好ましくは50個/m²以下であり、更に好ましくは0～10個/cm²以下である。また、0.01mm以下の輝点も少ない方が好ましい。

10

【0182】

ドープの濾過は通常の方法で行うことができるが、溶剤の常圧での沸点以上で、かつ加圧下で溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱しながら濾過する方法が、濾過前後の濾圧の差（差圧という）の上昇が小さく、好ましい。好ましい温度は45～120℃であり、45～70℃がより好ましく、45～55℃であることが更に好ましい。

【0183】

濾圧は小さい方が好ましい。濾圧は1.6MPa以下であることが好ましく、1.2MPa以下であることがより好ましく、1.0MPa以下であることが更に好ましい。

【0184】

ここで、ドープの流延について説明する。

20

【0185】

流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は1～4mとすることができる。流延工程の金属支持体の表面温度は-50℃～溶剤の沸点未満の温度で、温度が高い方がウェブの乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高過ぎると、ウェブが発泡すること、平面性が劣化する場合がある。好ましい支持体温度は0～40℃であり、5～30℃が更に好ましい。

【0186】

金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風または冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。温風を用いる場合は目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。

30

【0187】

また、ロール状セルロースエステルの乾燥工程においては、ウェブを金属支持体より剥離した後、更に乾燥し、残留溶媒量を1質量%以下にすることが好ましく、更に好ましくは0.1質量%以下であり、特に好ましくは0～0.01質量%以下である。

【0188】

フィルム乾燥工程では、一般にロール乾燥方式（上下に配置した多数のロールにウェブを交互に通し乾燥させる方式）やテンター方式でウェブを搬送させながら乾燥する方式が採られる。

40

【0189】

本発明で用いられるセルロースエステルフィルムを作製する際に延伸する場合には、金属支持体より剥離した直後、ウェブの残留溶剤量の多いところで搬送方向（＝長尺方向）に延伸し、更にウェブの両端をクリップ等で把持するテンター方式で幅方向に延伸を行うことが特に好ましい。

（IPS型液晶セルとの関係）

IPS型液晶表示装置における液晶パネルの液晶層は、初期状態で基板面と平行なホモジニアス配向で、かつ基板と平行な平面で液晶層のダイレクターは電圧無印加時で電極配線方向と平行または幾分角度を有し、電圧印加時で液晶層のダイレクターの向きが電圧の

50

印加に伴い電極配線方向と垂直な方向に移行し、液晶層のダイレクター方向が電圧無印加時のダイレクター方向に比べて45°電極配線方向に傾斜したとき、当該電圧印加時の液晶層は、まるで1/2波長板のように偏光の方位角を90°回転させ、出射側偏向板の透過軸と偏光の方位角が一致して白表示となる。

【0190】

一般に、液晶層の厚みは一定であるが、横電界駆動であるため、液晶層の厚みに若干凹凸を設ける方がスイッチングに対する応答速度を上げることができるとも考えられるが、本発明においては、液晶層の厚みが一定でない場合であっても、その効果を最大限生かすことができるものである。

【0191】

本発明の液晶表示装置は、液晶層の厚みの変化による影響が少ないが本発明の効果を大きく発揮できる液晶層の厚みとして、2～6μmであることが好ましく、更に好ましくは3～5.5μmである。

【0192】

本発明の液晶表示装置は、大型の液晶テレビに用いられる。画面サイズとしては、17型以上に用いることができ、好ましくは26型以上100型程度まで用いることができる。

【0193】

なお、IPS型液晶表示装置としては、いわゆるIPSモード以外に、FFS（フリンジフィールドスイッチング）モード、FLC（強誘電性液晶）モードも含まれる。

【実施例】

【0194】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0195】

《処方1：偏光板保護フィルム試料1～12の製造》

〔偏光板保護フィルム試料1の製造〕

（ドープ組成物A処方）

・セルローストリアセテート（酢化度61.0%） 85質量部

・2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル）ペゾトリアゾール 1.5質量部

・リターデーション調整剤（負の配向複屈折性を有する化合物）

（1）メチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体 8質量部
（80/20（質量比）） Mw；8000

（2）メチルアクリレート重合体（*） Mw；1000 5質量部

・メチレンクロライド 47.5質量部

・エタノール 50質量部

（*）特開2000-128911号公報の実施例3記載の重合方法でメチルアクリレートモノマーを重合し、Mw1000、Mn700のポリマーを得た。この反応物の水酸基価（OHV；mg/g KOH）は、50であった。

【0196】

（マット剤溶液組成）

・平均粒径16nmのシリカ粒子分散液 11.0質量部

・メチレンクロライド（第1溶媒） 76.1質量部

・エタノール（第2溶媒） 3.5質量部

・アセチルプロピオニルセルロース（アセチル置換度2.06、プロピオニル置換度0.79） 1.9質量部

マット剤溶液の調製

上記平均粒径16nmのシリカ粒子（AEROSIL R972、日本アエロジル（株）製）を20質量部、メタノール80質量部を30分間よく攪拌混合してシリカ粒子分散

10

20

30

40

50

液を調製した。このシリカ粒子分散液 11 質量部に、上記の各組成物を添加して分散機に投入し、さらに 30 分以上攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液を調製した。

【0197】

〔偏光板保護フィルムの製造〕

上記処方 of ドープ組成物 A を密封容器に投入し、70℃まで加熱し、攪拌しながら、セルローストリアセート（TAC）を完全に溶解しドープを得た。溶解に要した時間は 4 時間であった。ドープ組成物 A を濾過した後、マット剤溶液 6.5 質量部を混合し、その混合液を、ベルト流延装置を用いてドープ温度 35℃で 22 のステンレスバンド支持体上に均一に流延した。ステンレスバンド支持体の温度は 20℃であった。

【0198】

その後、剥離可能な範囲まで乾燥させた後、ステンレスバンド支持体上からドープを剥離した。このときのドープの残留溶媒量は 25 質量%であった。ドープ流延から剥離までに要した時間は 3 分であった。ステンレスバンド支持体から 10 kg/m の張力で剥離させ、140℃下にてテンターで幅方向に 2% 延伸させた後、多数のロールで搬送させながら 120℃、135℃の乾燥ゾーンで乾燥を終了させ、フィルム両端に幅 10 mm、高さ 5 μm のナリング加工を施して、膜厚 40 μm のセルローストリアセートフィルムからなる偏光板保護フィルム試料 1 を製造した。

【0199】

上記製造した偏光板保護フィルム試料 1 のフィルム幅は 1500 mm、巻き取り長は 500 m とした。ヘイズ（（株）村色彩技術研究所製ヘイズメーター HM150 により測定）は 3% で、単体透過率（（株）日立製作所製積分球付き分光光度計 U-4100 により測定）は 97% であった。MD 方向の引張弾性率は、4.6 GPa、TD 方向は、3.9 GPa であった。巻き取り張力は、初期張力 10 kg/m、最終巻張力 8 kg/m とした。

【0200】

〔偏光板保護フィルム試料 2～12 の製造〕

また、上記偏光板保護フィルム試料 1 の製造において、表 1 に記載のように、各偏光板保護フィルム試料の膜厚、延伸倍率、剥離時の残留溶媒量、剥離時の剥離張力を変更した以外は同様にして、偏光板保護フィルム試料 2～12 を製造した。

【0201】

《処方 2：偏光板保護フィルム試料 13～22 の製造》

〔偏光板保護フィルム試料 13 の製造〕

（ドープ組成物 B 処方）

・リターデーション調整剤（負の配向複屈折性を有する化合物）

（1）p-トルエンスルホンアミド（例示化合物 A-4） 44.3 質量部

・2-ヒドロキシ-4-オクタノキシベンゾフェノン 7.9 質量部

・メチレンクロライド（第 1 溶媒） 58.8 質量部

・メタノール（第 2 溶媒） 8.4 質量部

・トリアセチルセルロース（酢化度 61.0%） 2.2 質量部

（偏光板保護フィルムの製造）

上記ドープ組成物 B を 95.6 質量部と、マット剤溶液（前出）1.8 質量部を、それぞれ濾過後に混合し、前記偏光板保護フィルム 1 と同様にして、膜厚 40 μm（MD 方向弾性率 4.4 GPa、TD 方向弾性率 3.6 GPa）の偏光板保護フィルム試料 13 を製造した。

【0202】

〔偏光板保護フィルム試料 14～22 の製造〕

上記偏光板保護フィルム試料 13 の製造において、表 1 に記載のように、各偏光板保護フィルム試料の膜厚、延伸倍率、剥離時の残留溶媒量、剥離時の剥離張力を変更した以外は同様にして、偏光板保護フィルム試料 14～22 を製造した。

【0203】

《処方3：偏光板保護フィルム試料23の製造》

前記偏光板保護フィルム試料1の製造において、ドーブ組成物Aの組成として、メチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体およびメチルアクリレート重合体に代えて、オクタアセチルスクロースを13質量部用いた以外は同様にして、偏光板保護フィルム試料23を製造した。

【0204】

《その他の偏光板保護フィルム試料》

その他の非電極側の偏光板保護フィルムとして、市販のコニカミノルタオプト(株)製のコニカミノルタタックKC4UY(40 μ mのTACフィルム、以下4UYと略す)及びKC8UY(80 μ mのTACフィルム、以下8UYと略す)、富士写真フィルム(株)製のフジタックUZ-TAC40 μ m(以下、4UZと略す)及びUZ-TAC80 μ m(以下、8UZと略す)を使用した。

10

【0205】

なお、各偏光板保護フィルム試料のリターデーション値を表1に示すが、リターデーション値は、それぞれ製品間のロットばらつきがあり、実施に使用したロット毎の測定値を記載した。

【0206】

《膜厚・厚みの測定方法》

厚みが10 μ m未満の場合、薄膜用分光光度計大塚電子(株)製の「瞬間マルチ測光システム MCPD-2000」を用いて測定した。厚みが10 μ m以上の場合、アンリツ製デジタルマイクロメーター「KC-351C型」を使用して測定した。

20

【0207】

【表 1】

偏光板保護 フィルム試料	膜厚 (μm)	R 値調整剤		延伸倍率 (幅方向)	残留溶媒量 (質量%)	剥離張力 (N/m)	リターデーション(nm)			
		種類	(質量部)				R ₀	R _t	$\Delta\text{Rt}(\text{t})$	$\Delta\text{Rt}(\text{h})$
1	40	* 1	13	2	25	100	0.2	1.0	5.0	10
2	50	* 1	13	2	25	100	0.4	0.5	6.5	15
3	30	* 1	13	2	25	100	0.3	1.3	4.0	9
4	20	* 1	13	2	25	100	0.2	1.5	3.0	6
5	60	* 1	13	2	25	100	0.4	0	8.0	19
6	80	* 1	13	2	25	100	0.5	-2.0	11.0	23
7	40	* 1	13	15	25	100	0.4	1.0	6.0	10
8	40	* 1	13	20	25	100	0.7	1.2	7.0	10
9	40	* 1	13	2	130	100	0.3	0	5.0	9
10	40	* 1	13	2	160	100	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可
11	40	* 1	13	2	25	130	0.7	2.5	6.0	11
12	40	* 1	13	2	25	180	1.5	2.5	9.0	13
13	40	A-4	44.3	2	25	100	1.5	2.5	5.0	12
14	50	A-4	44.3	2	25	100	1.7	3.0	7.0	18
15	30	A-4	44.3	2	25	100	1.2	2.0	4.5	10
16	80	A-4	44.3	2	25	100	2.0	5.0	8.0	24
17	40	A-4	44.3	15	25	100	2.0	5.0	6.5	17
18	40	A-4	44.3	20	25	100	3.0	6.0	8.0	19
19	40	A-4	44.3	2	130	100	0.9	2.0	7.0	13
20	40	A-4	44.3	2	160	100	2.5	0	9.0	15
21	40	A-4	44.3	2	25	130	1.0	2.5	6.0	12
22	40	A-4	44.3	2	25	180	2.5	3.0	11.0	12
23	40	* 2	13	2	25	100	0.3	1.0	6.0	13
4UY	40	—	—	—	—	—	0.5	39.0	7.5	15
8UY	80	—	—	—	—	—	1.0	75.0	16.0	33
4UZ	40	—	—	—	—	—	2.2	40.0	7.0	15
8UZ	80	—	—	—	—	—	2.5	60.0	12.0	30

* 1 : メチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体 8質量部
とメチルアクリレート重合体 5質量部との合算値
* 2 : オクタセチルスクロース

【0208】

《偏光板の作製》

以上の偏光板保護フィルムを使用して、偏光板 1 ~ 3 1 を作製した。

【0209】

(偏光子の作製)

厚み 80 μm 、幅 3100 mm のポリビニルアルコールフィルム((株)クラレ製、平均重合度 2400、ケン化度 99.9 モル%、長さ 800 m)を、30 の純水中に 60 秒間浸漬して膨潤させるとともに、長さ方向(流れ方向)に延伸倍率 2.5 倍まで一軸延伸した。次いで、30 のヨウ素/ヨウ化カリウム(質量比 = 1/10)の濃度 0.05

10

20

30

40

50

%の水溶液に60秒間浸漬するとともに、総延伸倍率が2.8倍となるように延伸した後、40 のホウ酸濃度3質量%、ヨウ化カリウム濃度2質量%の水溶液中で総延伸倍率が3倍となるまで延伸した。

【0210】

さらに60 のホウ酸濃度が4質量%、ヨウ化カリウム濃度が3質量%の水溶液中で総延伸倍率が6倍となるまで延伸した。その後、25 のヨウ化カリウム濃度5質量%の水溶液中に30秒間無延伸で浸漬した。次いで、張力を保持したまま40 で1分間乾燥を行い、厚さ20 μm 、幅1550 mmの偏光子を得た。この偏光子は連続的に製造した。

【0211】

10

(偏光板1~31の作製)

上記偏光子および各偏光板保護フィルム試料を長尺方向に走行させながら、ポリビニルアルコール系接着剤にて、偏光子のセル側面に貼合し、セル側とは反対面にはコニカミノルタタックKC4UYをロール トゥ ロールで連続して貼り合わせて、図1に記載の偏光板保護フィルムT1~T4として、各偏光板保護フィルム試料を表2に記載の組み合わせで、偏光板1~31を作製した。

【0212】

《偏光板の評価》

得られた各偏光板について、下記の方法で斜め方向のカラーシフト、コントラストを評価し、得られた各結果を表2に示す。なお、一部大きさが不足していたものは、シート状にして偏光板を作製した。

20

【0213】

〔液晶表示装置のコントラスト比の測定〕

以下の方法、液晶セル、測定装置を用いて23 の暗室で測定した。

【0214】

I P Sモードの液晶セルを含む液晶表示装置〔松下電器産業(株)製パナソニック液晶テレビVIERA TH-26LX60〕から液晶パネルを取り出し、液晶セルの上下に配置されていた偏光板を取り除いて、該液晶セルのガラス面(表裏)を洗浄した。続いて、各偏光板を、偏光子の遅相軸が液晶セルの長辺と平行(0 ± 0.2 度)となるように液晶セルの両面にアクリル粘着剤(厚み20 μm)を用いて貼着した。

30

【0215】

この液晶表示装置に、白画像および黒画像を表示させ、E L D I M社製 製品名「E Z Contrast 160D」により、表示画面の方位角45°方向、極角60°方向におけるXYZ表示系のY値を測定した。そして、白画像におけるY値(YW)と、黒画像におけるY値(YB)とから、斜め方向のコントラスト比「YW/YB」を算出した。なお、方位角45°とは、パネルの長辺を0°としたときに反時計周りに45°回転させた方位を表し、極角60°とは表示画面の正面方向を0°としたときに、角度60°に傾斜した方向を表す。

【0216】

なお、液晶セルとしては、松下電器産業(株)製パナソニック液晶テレビVIERA TH-26LX60に搭載されているものを使用した。

40

【0217】

〔液晶表示装置のカラーシフト量の測定〕

上記コントラスト比の測定で用いた各液晶表示装置に、黒画像を表示させ、E L D I M社製 製品名「E Z Contrast 160D」を用いて、極角60°方向における全方位(360°)の色相、x値およびy値を測定した。

【0218】

また、極角60°方位角45°におけるE Z Contrastで計算されたx値、y値において、全方位のx、y値の最大値と最小値の差 $\Delta x y$ を式： $\{(x(\text{最大}) - x(\text{最少}))^2 + (y(\text{最大}) - y(\text{最少}))^2\}^{1/2}$ から算出した。

50

【0219】

なお、方位角45°とは、パネルの長辺を0°としたときに反時計回りに45°回転させた方位を表す。また、極角60°とは、パネルに対し鉛直方向を0°としたときに60°斜めから見た方位を表す。

【0220】

〔コーナームラ耐性の評価〕

上記コントラスト比の測定で用いた各液晶表示装置を60%、90%RHにて1500時間高温、高湿処理して、25%、60%RHに20時間調湿後、バックライトを点灯させ、黒表示での光漏れを観察し、下記の基準に従ってコーナームラ耐性の評価を行った。

【0221】

：周辺の光漏れは全く認められない

○：周辺の光漏れは殆ど気にならない

△：周辺の光漏れが認められる

×：周辺の光漏れが著しい

〔画像均一性（耐ザラツキ感）の評価〕

上記コントラスト比の測定で用いた各液晶表示装置に、白、黒、赤、緑、青、カラーバーの各画像を表示させ、画素に対するざらつき感が存在するかどうかを目視観察し、下記の基準に従って画像均一性（耐ザラツキ感）の評価を行った。なお、本評価では、粒状性の再現性が良好なことから、松下電器産業（株）製パナソニック液晶テレビVIERA TH-26LX60に代えて、画像均一性（耐ザラツキ感）の評価が容易な日立製作所製液晶テレビW32L-H9000を用いて作製した各液晶表示装置により評価した。

【0222】

○：ざらつき感が気にならない

×：ざらつき感があると感じる

本発明に係る偏光板を用いて作製した液晶表示装置では、ざらつき感はいずれも感じられず、画素の粒状感の感じず、やわらかい映像印象があった。

【0223】

10

20

【表 2】

偏光板 番号	偏光板保護フィルム試料番号				カラー シフト	コントラスト 比	コーナ ムラ耐性	画像 均一性	備 考
	T-1	T-2	T-3	T-4					
1	4UY	4UY	1	4UY	0.10	68	◎	○	本発明
2	4UY	4UY	2	4UY	0.13	50	○	○	本発明
3	4UY	4UY	3	4UY	0.10	65	◎	○	本発明
4	4UY	4UY	4	4UY	0.10	68	◎	○	本発明
5	4UY	4UY	5	4UY	0.17	30	×	○	比較例
6	4UY	4UY	6	4UY	0.10	65	×	○	比較例
7	4UY	4UY	7	4UY	0.13	60	○	○	本発明
8	4UY	4UY	8	4UY	0.22	41	×	○	比較例
9	4UY	4UY	9	4UY	0.10	65	◎	○	本発明
10	4UY	4UY	10	4UY	—	—	—	—	比較例
11	4UY	4UY	11	4UY	0.10	55	◎	○	本発明
12	4UY	4UY	12	4UY	0.13	61	×	○	比較例
13	4UY	4UY	13	4UY	0.10	55	○	○	本発明
14	4UY	4UY	14	4UY	0.12	40	△	○	本発明
15	4UY	4UY	15	4UY	0.11	57	○	○	本発明
16	4UY	4UY	16	4UY	0.31	44	×	○	比較例
17	4UY	4UY	17	4UY	0.13	55	△	○	本発明
18	4UY	4UY	18	4UY	0.22	41	×	○	比較例
19	4UY	4UY	19	4UY	0.13	56	△	○	本発明
20	4UY	4UY	20	4UY	0.31	29	×	○	比較例
21	4UY	4UY	21	4UY	0.11	60	○	○	本発明
22	4UY	4UY	22	4UY	0.21	27	×	○	比較例
23	4UY	4UY	23	4UY	0.15	70	○	○	本発明
24	4UY	1	1	4UY	0.10	60	◎	○	本発明
25	4UY	13	13	4UY	0.10	50	○	○	本発明
26	8UY	8UY	1	4UY	0.15	72	○	○	本発明
27	8UY	8UY	1	4UZ	0.13	60	△	○	本発明
28	8UY	1	6	8UY	0.25	30	×	×	比較例
29	8UY	16	16	4UZ	0.10	50	×	×	比較例
30	8UY	16	1	4UY	0.10	65	○	○	本発明
31	8UY	1	4UY	4UY	0.25	50	○	○	本発明

【0224】

表 2 に示すとおり、比較例による位相差板の使いこなしでは達成されなかったカラーシフト、コントラスト比、正面コントラストおよびざらつき感の改善が、本発明によれば、位相差板を使用することなく、優れた効果を得られることができた。

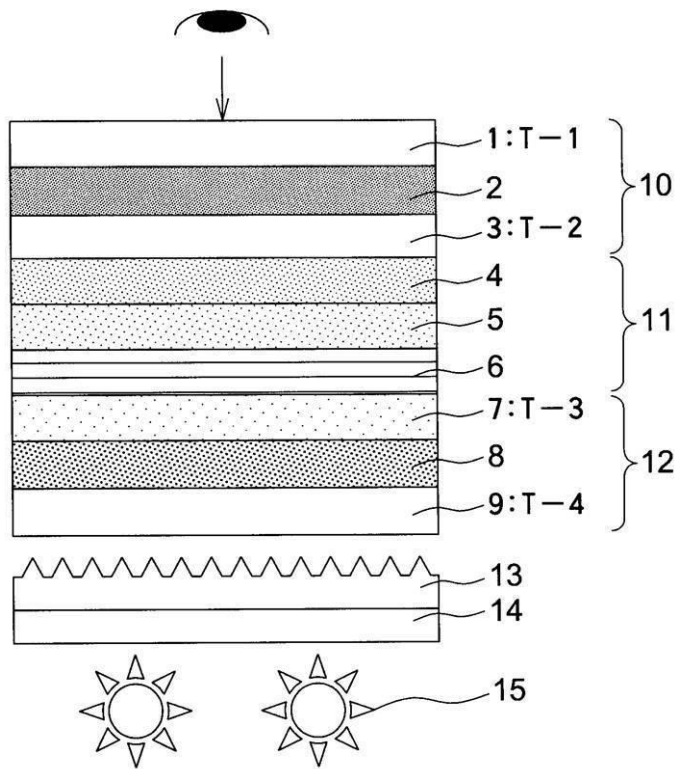
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 3 4 2 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 0 9 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 5 6 7 3 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 0 6 9 2 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G02F 1/1335
G02F 1/13357

专利名称(译)	横向电场开关模式型液晶显示装置		
公开(公告)号	JP5067373B2	公开(公告)日	2012-11-07
申请号	JP2008538623	申请日	2007-09-25
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达精密光学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达先进的层公司		
[标]发明人	岡繁樹 立花範幾		
发明人	岡 繁樹 立花 範幾		
IPC分类号	G02F1/1335 G02F1/13357		
CPC分类号	G02F1/133528 G02F1/134363 G02F2201/50 G02F2202/40		
FI分类号	G02F1/1335.510 G02F1/13357		
优先权	2006273788 2006-10-05 JP 2007039148 2007-02-20 JP		
其他公开文献	JPWO2008044463A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的，在IPS型液晶显示装置是为满足色移，角落非均匀性，同时正面对比度的技术。 本发明包括设置在液晶单元的观看侧的液晶单元（11），在第一偏振板（10）的背光源侧设置第二偏振器（12，和液晶单元在IPS型液晶显示装置中， 第二偏振片（12）包括一个偏振器（8），设置在所述偏振器（T-3）的液晶单元侧的第一偏振片保护膜，设置在所述背光源侧并且形成了第二偏振片保护膜（T-4）。 起偏镜保护膜，作为所述2（T-4）的厚度为20μm或更多，以及更小的纤维素酯薄膜50微米，所述的偏振片保护膜的滚装所述2，Rt为，为0nm≤滚装≤2纳米，并且满足-5nm≤Rt≤5nm。此外，所述的偏振片保护膜，所述2（T-4），温度变化ΔRt（T）满足≤为0nmΔRt（吨）≤为7nm，湿度变化ΔRt（h）为≤为0nmΔRt（H）≤20nm的很满意。

化合物1

